

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F 4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	A 5 H 0 2 8
H 0 1 M 4/24		H 0 1 M 4/24	J 5 H 0 5 0
4/38		4/38	A
10/30		10/30	Z
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-112868 (P2001-112868)

(22) 出願日 平成13年4月11日 (2001.4.11)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 加藤 菊子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 橋本 卓哉

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 10008/572

弁理士 松川 克明

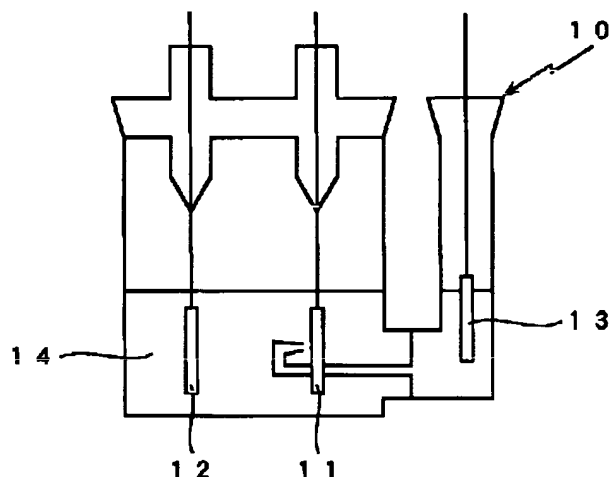
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用水素吸蔵合金及びその製造方法、水素吸蔵合金電極並びにアルカリ蓄電池

## (57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵合金電極に用いる電極用水素吸蔵合金を改善し、水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池において、充放電により水素吸蔵合金粒子がアルカリ電解液に次第に溶解されて容量が低下するのを抑制し、充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池が得られるようにする。

【解決手段】 水素吸蔵合金電極11における電極用水素吸蔵合金として、水素吸蔵合金粒子の表面に亀裂が形成され、この水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層が設けられたものを用い、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金粒子の表面に亀裂が形成され、この水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層が形成されていることを特徴とする電極用水素吸蔵合金。

【請求項2】 請求項1に記載した電極用水素吸蔵合金において、上記の水素吸蔵合金粒子が合金成分としてバナジウムを含んでいることを特徴とする電極用水素吸蔵合金。

【請求項3】 請求項1又は2に記載した電極用水素吸蔵合金において、上記の水素吸蔵合金粒子の結晶構造が体心立方構造であることを特徴とする電極用水素吸蔵合金。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載した電極用水素吸蔵合金において、上記のニッケルを含む被覆層が無電解めっきによって形成されていることを特徴とする電極用水素吸蔵合金。

【請求項5】 請求項1～4の何れか1項に記載した電極用水素吸蔵合金において、上記のニッケルを含む被覆層中に、コバルト、錫、モリブデン、タングステンから選択される少なくとも1種の元素が含有されていることを特徴とする電極用水素吸蔵合金。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項に記載した電極用水素吸蔵合金において、上記のニッケルを含む被覆層中に上記の水素吸蔵合金粒子におけるニッケル以外の合金成分が含有されていることを特徴とする電極用水素吸蔵合金。

【請求項7】 請求項1～6の何れか1項に記載した電極用水素吸蔵合金を製造するにあたり、水素化により水素吸蔵合金粒子の表面に亀裂を形成する工程と、無電解めっきにより水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層を形成する工程とを有することを特徴とする電極用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載した電極用水素吸蔵合金の製造方法において、上記の無電解めっきによる被覆層の形成速度を $0.7\mu\text{m/hr}$ 以下にしたことを特徴とする電極用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項9】 請求項1～6の何れか1項に記載した電極用水素吸蔵合金を用いたことを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項10】 請求項9に記載した水素吸蔵合金電極を負極に用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ニッケル-水素蓄電池等のアルカリ蓄電池及びこのアルカリ蓄電池の負極に使用される水素吸蔵合金電極、またこの水素吸蔵合金電極に用いる電極用水素吸蔵合金及びその製造方法に関するものであり、水素吸蔵合金電極に用いる電極用水素吸蔵合金を改善して、アルカリ蓄電池における充放電

サイクル特性を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、アルカリ蓄電池として、ニッケル-カドミウム蓄電池に比べ、高容量であり、環境安全性にも優れている点からニッケル-水素蓄電池が広く利用されている。

【0003】ここで、このようなニッケル-水素蓄電池においては、水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極をその負極に使用している。

【0004】そして、水素吸蔵合金電極に用いる水素吸蔵合金材料としては、一般に、 $\text{Mm-Ni}$  ( $\text{Mm}$ は希土類元素の混合物であるミッシュメタル)系の $\text{AB}_5$ 型の水素吸蔵合金が用いられている。

【0005】また、近年においては、上記のニッケル-水素蓄電池を様々なポータブル機器の電源に使用するために高容量化が要望され、上記の水素吸蔵合金材料として、 $\text{AB}_2$ 型のラーベス相系の水素吸蔵合金や、水素吸蔵能力の高いバナジウムを含む $\text{Ti-V-Ni}$ 系や $\text{Ti-V-Cr}$ 系等の体心立方構造の水素吸蔵合金を使用することが検討されている。

【0006】一方、上記のような水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用した場合、この水素吸蔵合金電極における水素吸蔵合金粒子の一部がアルカリ電解液によって溶解され、特に、水素吸蔵能力の高いバナジウムを含む $\text{Ti-V-Ni}$ 系や $\text{Ti-V-Cr}$ 系等の体心立方構造の水素吸蔵合金の場合、ニッケルの量が少ないため、水素吸蔵合金電極の導電性が低下すると共に、水素吸蔵合金粒子がアルカリ電解液に溶解されやすくなり、これにより容量が低下する等の問題があった。

【0007】このため、特開平9-312157号公報や特開平9-231965号公報等に示されるように、アルカリ蓄電池の負極に用いる水素吸蔵合金電極に、表面をニッケルで被覆した水素吸蔵合金粒子を使用することが提案されている。

【0008】しかし、このように表面をニッケルで被覆した水素吸蔵合金粒子を用いた水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用した場合においても、このアルカリ蓄電池を充放電させると、上記の水素吸蔵合金粒子に亀裂が生じ、この亀裂によってニッケルで被覆されていない部分が露出し、この亀裂部分において水素吸蔵合金粒子がアルカリ電解液に溶解されて、容量が次第に低下し、充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極を、アルカリ蓄電池の負極に使用した場合における上記のような様々な問題を解決することを課題とするものであり、水素吸蔵合金電極

に用いる電極用水素吸蔵合金を、このような水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池において、充放電により水素吸蔵合金粒子がアルカリ電解液に溶解されて、容量が次第に低下するのを抑制し、充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明における電極用水素吸蔵合金においては、上記のような課題を解決するため、水素吸蔵合金粒子の表面に亀裂を形成し、この水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層を設けるようにしたのである。

【0011】そして、水素吸蔵合金電極に上記のような電極用水素吸蔵合金を用い、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部に形成された被覆層におけるニッケルによって水素吸蔵合金電極の導電性が向上し、またこのアルカリ蓄電池を充放電させた場合においても、すでに亀裂の内部にニッケルを含む被覆層が形成されているため、この亀裂の部分において水素吸蔵合金粒子がアルカリ電解液に溶解するのが抑制され、これによりアルカリ蓄電池の容量が低下するのが防止されて、充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池が得られるようになる。

【0012】ここで、この発明において使用する水素吸蔵合金粒子の種類については特に限定されないが、水素吸蔵合金成分中におけるニッケルの量が少なく、水素吸蔵能力の高いバナジウムを含む水素吸蔵合金粒子、特に、Ti-V-Ni系やTi-V-Cr系等の体心立方構造の水素吸蔵合金粒子を用いた場合に、より十分な効果が得られる。

【0013】そして、上記のように水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層が形成された電極用水素吸蔵合金を製造するにあたっては、例えば、水素化により水素吸蔵合金粒子の表面に亀裂を形成する工程と、無電解めっきにより水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層を形成する工程とを行うようにする。

【0014】ここで、上記のように無電解めっきによって亀裂が形成された水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層を形成するにあたり、被覆層を形成する速度が早くなり過ぎると、被覆層が水素吸蔵合金粒子の表面に先に形成されて亀裂の内部に被覆層が形成されにくくなるため、被覆層を形成する速度を $0.7\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下にすることが好ましい。

【0015】また、水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部に形成される上記の被覆層にニッケルの他に、コバルト、錫、モリブデン、タングステンから選択される少なくとも1種の元素が含有されると、これら元素がニッケルと合金化して、被覆層が割れにくくなり、より一層

充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池が得られるようになる。

【0016】さらに、上記の被覆層に水素吸蔵合金粒子におけるニッケル以外の合金成分が含有されるようにすると、この合金成分により、水素吸蔵合金粒子の表面における触媒機能が高まり、さらに充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池が得られるようになる。

【0017】ここで、上記のように被覆層に水素吸蔵合金粒子におけるニッケル以外の合金成分を含有させるにあたっては、上記の水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物を除去させた状態で、この水素吸蔵合金粒子の表面に上記のニッケルを含む被覆層を形成し、その後、この水素吸蔵合金粒子を不活性雰囲気中において熱処理し、水素吸蔵合金粒子における合金成分を上記の被覆層中に拡散させるようにすることができる。また、このように熱処理を行って、水素吸蔵合金粒子における合金成分を被覆層中に拡散させると、水素吸蔵合金粒子に対する被覆層の密着性が高くなって、アルカリ蓄電池における充放電サイクル特性がさらに向上する。

【0018】

【実施例】以下、この発明の条件を満たす電極用水素吸蔵合金を用いて作製した実施例の水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池が得られることを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における電極用水素吸蔵合金粉末及びその製造方法、並びに水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池は、特に、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0019】（実施例a1～a4）実施例a1～a4においては、水素吸蔵合金粒子を得るにあたり、TiとVとNiとのモル比が30:60:10になるように混合し、これをアーク溶解法により溶解して得られた溶湯を、高速で回転する銅ロール上に落とすことにより急冷凝固し、薄帯状の組成式が $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ になった水素吸蔵合金を得た。

【0020】次いで、この薄帯状の水素吸蔵合金を圧力容器に入れ、これに30気圧の水素を加えて水素化させて粉碎し、さらにこれを機械的に粉碎して、平均粒径が $60\mu\text{m}$ になった $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ の水素吸蔵合金粒子を得た。なお、この水素吸蔵合金粒子においては、上記の水素化による粉碎によって水素吸蔵合金粒子の表面から内部にかけて亀裂が形成されていた。

【0021】そして、上記の水素吸蔵合金粒子を濃度が $0.1\text{mol/l}$ で液温が $70^\circ\text{C}$ の硝酸水溶液中において攪拌させて5分間エッチング処理し、この水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物を除去した後、この水素吸蔵合金粒子を水洗させた。なお、このように表面における酸化物を除去した水素吸蔵合金粒子を水洗させると、この水素吸蔵合金粒子の表面が再度酸化された。

【0022】次いで、上記の水素吸蔵合金粒子を、硫酸ニッケルが30g/l、ホスフィン酸ナトリウムが10g/l、クエン酸ナトリウムが10g/lの割合になっためっき液に加えて無電解めっきを行い、リン(P)を含むニッケルNiの被覆層を形成するようにした。

【0023】ここで、上記のように無電解めっきによりリンを含むニッケルの被覆層を形成するにあたり、実施例a1～a4においては、上記のめっき液の液温及びめっき時間を下記の表1に示すように変更し、同表に示すように、被覆層の形成速度を、実施例a1では0.5μm/hr、実施例a2では0.7μm/hr、実施例a3では1.1μm/hr、実施例a4では5.5μm/hrにして無電解めっきを行い、それぞれ水素吸蔵合金粒子の表面に厚みが約0.5μmになったリンを含むニッケルの被覆層を形成して、各電極用水素吸蔵合金を得た。なお、このようにして得た各電極用水素吸蔵合金において、被覆層の形成速度を0.7μm/hr以下にした実施例a1、a2のものにおいては、水素吸蔵合金粒子の表面から内部にかけて形成された亀裂の内部まで被覆層が十分に形成されていたが、被覆層の形成速度を早くした実施例a3、a4のものにおいては、被覆層が亀裂の内部の一部にしか形成されていなかった。

【0024】そして、上記のようにして得た各電極用水素吸蔵合金0.1gに対してそれぞれ銅粉末を0.3g加えて混合し、これを円板状に加圧成形して実施例a1～a4の各水素吸蔵合金電極を作製した。

【0025】(比較例1)比較例1においても、上記の実施例a1～a4の場合と同様に、Ti<sub>30</sub>V<sub>60</sub>Ni<sub>10</sub>の水素吸蔵合金の塊を水素化及び機械的に粉碎して得た平均粒径が60μmになったTi<sub>30</sub>V<sub>60</sub>Ni<sub>10</sub>の水素吸蔵合金粒子を用いるようにした。

【0026】そして、この比較例1においては、上記の平均粒径が60μmになったTi<sub>30</sub>V<sub>60</sub>Ni<sub>10</sub>の水素吸蔵合金粒子を、上記の実施例a1～a4の場合と同様に、濃度が0.1mol/lで液温が70℃の硝酸水溶液中において攪拌させて5分間エッチング処理し、この水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物を除去した後、この水素吸蔵合金粒子を水洗し、この水素吸蔵合金粒子の表面に被覆層を形成せずに、そのまま電極用水素吸蔵合金として用いるようにした。

【0027】そして、このようにして得た被覆層が形成されていない電極用水素吸蔵合金を用いる以外は、上記の実施例a1～a4の場合と同様にして、比較例1の水素吸蔵合金電極を作製した。

【0028】(比較例2)比較例2においては、上記の実施例a1～a4の場合と同様にして得たTi<sub>30</sub>V<sub>60</sub>Ni<sub>10</sub>の水素吸蔵合金の塊に対して、水素化による粉碎を行わずに、機械的な粉碎だけを行って平均粒径が60μ

mになったTi<sub>30</sub>V<sub>60</sub>の水素吸蔵合金粒子を得た。なお、このようにして得た水素吸蔵合金粒子においては、上記の実施例a1～a4の場合とは異なり、水素吸蔵合金粒子の表面に水素化させて粉碎させた場合のような亀裂は形成されていなかった。

【0029】そして、このように表面に水素化粉碎による亀裂が形成されていない水素吸蔵合金粒子を用いる以外は、上記の実施例a1～a4の場合と同様にしてエッチング処理し、水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物を除去した後、この水素吸蔵合金粒子を水洗させた。

【0030】その後は、上記の水素吸蔵合金粒子に対して、上記の実施例a2の場合と同様に、被覆層の形成速度を0.7μm/hrにして無電解めっきを行い、上記の水素吸蔵合金粒子の表面にだけ厚みが約0.5μmになったリンを含むニッケルの被覆層が形成された電極用水素吸蔵合金を得た。

【0031】そして、このように水素吸蔵合金粒子の表面にだけ被覆層が形成された電極用水素吸蔵合金を用いる以外は、上記の実施例a1～a4の場合と同様にし、比較例2の水素吸蔵合金電極を作製した。

【0032】次に、図1に示すように、上記のようにして作製した実施例a1～a4及び比較例1、2の各水素吸蔵合金電極をそれぞれ負極となる作用極11に用いると共に、正極となる対極12に水酸化ニッケル極を、参照極13に酸化水銀電極を使用し、またアルカリ電解液14として30wt%のKOH水溶液を使用し、各試験用アルカリ蓄電池10を作製した。

【0033】そして、上記の各試験用アルカリ蓄電池10を用い、電極用水素吸蔵合金1gあたり100mAの電流密度で6時間充電した後、電極用水素吸蔵合金1gあたり50mAの電流密度で上記の参照極13の酸化水銀電極に対する作用極11の電位が-0.75Vになるまで放電し、これを1サイクルとして、100サイクルの充放電を行い、この100サイクル中における最大放電容量C<sub>max</sub>と、100サイクル目の放電容量C<sub>100</sub>とを測定し、下記の式により100サイクル目の容量維持率を求めた。

【0034】

$$\text{容量維持率(\%)} = (C_{100} / C_{\text{max}}) \times 100$$

【0035】そして、上記の実施例a2の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池10における容量維持率を100とし、実施例a1～a4及び比較例1、2の各水素吸蔵合金電極を用いた各試験用アルカリ蓄電池10における容量維持率の相対指数を、容量維持特性として下記の表1に示した。

【0036】

【表1】

	水素吸蔵合金 粒子の亀裂	めっき条件			容量維持特性
		液温 (℃)	時間 (分)	層形成速度 ( $\mu\text{m}/\text{hr}$ )	
実施例 a 1	有り	77	60	0.5	94
実施例 a 2	有り	80	40	0.7	100
実施例 a 3	有り	85	20	1.1	32
実施例 a 4	有り	90	5	5.5	20
比較例 1	有り	—	—	—	1
比較例 2	無し	80	40	0.7	4

【0037】この結果、表面に亀裂が形成された水素吸蔵合金粒子に対してニッケルを含む被覆層を形成した実施例 a 1～a 4 の各水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池は、表面から内部にかけて亀裂が形成された水素吸蔵合金粒子に対してニッケルを含む被覆層が形成されていない比較例 1 の水素吸蔵合金電極や、亀裂が形成されていない水素吸蔵合金粒子の表面にだけニッケルの被覆層を形成した比較例 2 の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池に比べて、100 サイクル目の容量維持率が高くなって、充放電サイクル特性が向上していた。

【0038】特に、被覆層の形成速度を  $0.7 \mu\text{m}/\text{hr}$  以下にして、水素吸蔵合金粒子の表面から内部にかけて形成された亀裂の内部まで被覆層が十分に形成された実施例 a 1, a 2 の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池においては、実施例 a 3, a 4 の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池に比べて、100 サイクル目の容量維持率がさらに著しく高くなって、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0039】(実施例 b 1～b 3) 実施例 b 1～b 3 においても、上記の実施例 a 1～a 4 の場合と同様に、 $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$  の水素吸蔵合金の塊を水素化及び機械的に粉砕して得た平均粒径が  $60 \mu\text{m}$  になった  $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$  の水素吸蔵合金粒子を用い、この水素吸蔵合金粒子を、濃度が  $0.1 \text{ mol}/\text{l}$  で液温が  $70^\circ\text{C}$  の硝酸水溶液中において攪拌させて 5 分間エッチング処理し、この水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物を除去した後、この水素吸蔵合金粒子を水洗した。

【0040】そして、この水素吸蔵合金粒子に対して無電解めっきを行ってニッケルを含む被覆層を形成するにあたり、実施例 b 1 では塩化ニッケルが  $30 \text{ g}/\text{l}$ 、ヒドラジンが  $68 \text{ g}/\text{l}$ 、酒石酸ナトリウムが  $92 \text{ g}/\text{l}$ 、チオ尿素が  $0.3 \text{ mg}/\text{l}$  の割合になっためっき液を用いてニッケル Ni からなる被覆層を、実施例 b 2 では塩化ニッケルが  $30 \text{ g}/\text{l}$ 、エチレンジアミンが  $60$

$\text{g}/\text{l}$ 、水酸化ナトリウムが  $40 \text{ g}/\text{l}$ 、テトラヒドロホウ酸ナトリウムが  $0.6 \text{ g}/\text{l}$  の割合になっためっき液を用いてホウ素 (B) を含むニッケル Ni の被覆層を、実施例 b 3 では硫酸ニッケルが  $14 \text{ g}/\text{l}$ 、硫酸コバルトが  $1.5 \text{ g}/\text{l}$ 、ホスフィン酸ナトリウムが  $18 \text{ g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウムが  $60 \text{ g}/\text{l}$ 、ホウ酸が  $30 \text{ g}/\text{l}$  の割合になっためっき液を用いてリン (P) を含むニッケル-コバルト Ni-Co 合金の被覆層を形成するようにした。

【0041】ここで、上記のように無電解めっきにより各被覆層を形成するにあたり、実施例 b 1～b 3 においては、上記のめっき液の液温及びめっき時間を下記の表 2 に示すように調整し、同表に示すように、被覆層の形成速度を何れも上記の実施例 a 2 と同じ  $0.7 \mu\text{m}/\text{hr}$  になるようにして、水素吸蔵合金粒子にそれぞれ厚みが約  $0.5 \mu\text{m}$  になった上記の各被覆層を形成して、各電極用水素吸蔵合金を得た。なお、このようにして被覆層を形成した場合、上記の実施例 a 2 の場合と同様に、水素吸蔵合金粒子の表面及びその表面から内部にかけて形成された亀裂の内部まで被覆層が十分に設けられた。

【0042】そして、このようにして得た各電極用水素吸蔵合金を用いる以外は、上記の実施例 a 1～a 4 の場合と同様にして、実施例 b 1～b 3 の各水素吸蔵合金電極を作製した。

【0043】また、このようにして作製した実施例 b 1～b 3 の各水素吸蔵合金電極を用い、上記の実施例 a 2 の場合と同様にして、図 1 に示す各試験用アルカリ蓄電池 10 を作製し、各試験用アルカリ蓄電池 10 における 100 サイクル目の容量維持率を上記の実施例 a 2 の場合と同様にして求め、実施例 a 2 の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池 10 における容量維持率を 100 とし、実施例 b 1～b 3 の各水素吸蔵合金電極を用いた各試験用アルカリ蓄電池 10 における容量維持率の相対指数を、容量維持特性として下記の表 2 に示した。

	被覆層の成分	めっき条件			容量維持特性
		液温 (℃)	時間 (分)	層形成速度 ( $\mu\text{m}/\text{hr}$ )	
実施例b1	Ni	85	40	0.7	99
実施例b2	Ni(B)	80	40	0.7	97
実施例b3	Ni-Co(P)	85	40	0.7	117
実施例a2	Ni(P)	80	40	0.7	100

【0045】この結果、水素化粉碎によって表面から内部にかけて亀裂が形成された水素吸蔵合金粒子に対し、被覆層の形成速度を $0.7\mu\text{m}/\text{hr}$ にしてニッケルを含む被覆層を形成した実施例b1～b3の各水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池においても、上記の実施例a2の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池の場合と同様に、100サイクル目の容量維持率が非常に高くなり、充放電サイクル特性が著しく向上していた。特に、ニッケル-コバルト合金の被覆層を形成した実施例b3の水素吸蔵合金電極を用いた場合には、100サイクル目の容量維持率がさらに高くなって、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0046】なお、上記の実施例b3においては、被覆層中にニッケルの他にコバルトを含有させてニッケル-コバルト合金の被覆層を形成するようにしたが、コバルトに代えて、錫やモリブデンやタングステンを含有させて、これらの元素とニッケルとの合金からなる被覆層を形成した場合においても、同様の効果が得られた。

【0047】(実施例c1, c2) 実施例c1, c2においても、上記の実施例a1～a4の場合と同様に、 $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ の水素吸蔵合金の塊を水素化及び機械的に粉碎して得た平均粒径が $60\mu\text{m}$ になった $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ の水素吸蔵合金粒子を用い、この水素吸蔵合金粒子を、濃度が $0.1\text{mol}/\text{l}$ で液温が $70^\circ\text{C}$ の硝酸水溶液中において攪拌させて5分間エッチング処理し、この水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物を除去した。

【0048】そして、実施例c1, c2においては、上記のようにエッチング処理した水素吸蔵合金粒子を水洗したり、空気中に取り出したりすることなく、上澄み液を排出し、これに硫酸ニッケルが $30\text{g}/\text{l}$ 、ホスフィン酸ナトリウムが $10\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウムが $10\text{g}/\text{l}$ の割合になっためっき液を加え、上記の実施例a2の場合と同様に、被覆層の形成速度を $0.7\mu\text{m}/\text{hr}$ して無電解めっきを行い、リンを含むニッケルの被覆層を形成した。

【0049】なお、このようにして被覆層を形成した場合、水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物が非常に少ない状態で、水素吸蔵合金粒子の表面及びその表面から

内部にかけて形成された亀裂の内部まで被覆層が十分に設けられた。

【0050】そして、実施例c1においては、上記のようにして被覆層が形成された水素吸蔵合金粒子をそのまま電極用水素吸蔵合金として用いる一方、実施例c2においては、上記のようにして被覆層が形成された水素吸蔵合金粒子を、アルゴン雰囲気中において $700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理したものを電極用水素吸蔵合金を用いるようにした。

【0051】ここで、実施例c2に示すように、被覆層が形成された水素吸蔵合金粒子をアルゴン雰囲気中において $700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理すると、上記の水素吸蔵合金粒子における合金成分が、水素吸蔵合金粒子の表面における酸化物によって抑制されることなく、上記の被覆層中に拡散されて含有されるようになった。なお、このようにして熱処理した後の被覆層における成分の割合をオージェ分析により測定したところ、被覆層中におけるニッケルの存在比率は48原子％、ニッケル以外の合金成分であるチタンの存在比率は11原子％、バナジウムの存在比率は26原子％になっていた。

【0052】そして、上記のようにして得た各電極用水素吸蔵合金を用いる以外は、上記の実施例a1～a4の場合と同様にして、実施例c1, c2の各水素吸蔵合金電極を作製した。

【0053】また、このようにして作製した実施例c1, c2の各水素吸蔵合金電極を用い、上記の実施例a2の場合と同様にして、図1に示す各試験用アルカリ蓄電池10を作製し、各試験用アルカリ蓄電池10における100サイクル目の容量維持率を上記の実施例a2の場合と同様にして求め、実施例a2の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池10における容量維持率を100とし、実施例c1, c2の各水素吸蔵合金電極を用いた各試験用アルカリ蓄電池10における容量維持率の相対指数を、容量維持特性として下記の表3に示した。

【0054】

【表3】

	めっき条件			熱処理の有無	容量維持特性
	液温 (℃)	時間 (分)	層形成速度 ( $\mu\text{m/hr}$ )		
実施例 c 1	80	40	0.7	無し	103
実施例 c 2	80	40	0.7	有り	144
実施例 a 2	80	40	0.7	無し	100

【0055】この結果、実施例 c 1, c 2 の各水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池においても、上記の実施例 a 2 の水素吸蔵合金電極を用いた試験用アルカリ蓄電池の場合と同様に、100 サイクル目の容量維持率が非常に高くなり、充放電サイクル特性が著しく向上しており、特に、被覆層が形成された水素吸蔵合金粒子を熱処理して、上記の被覆層中に水素吸蔵合金粒子における合金成分を拡散させて含有させた実施例 c 2 の水素吸蔵合金電極を用いた場合には、100 サイクル目の容量維持率がさらに高くなって、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0056】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明においては、水素吸蔵合金電極における電極用水素吸蔵合金として、水素吸蔵合金粒子の表面に亀裂を形成し、この水素吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部にニッケルを含む被覆層を設けたものを用いるようにしたため、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、水素

吸蔵合金粒子の表面及び亀裂の内部に形成された被覆層中におけるニッケルによって水素吸蔵合金電極における導電性が向上し、また充放電を繰り返した場合においても、すでに亀裂の内部にニッケルを含む被覆層が形成されているため、この亀裂部分において水素吸蔵合金粒子がアルカリ電解液に溶解するのが抑制され、アルカリ蓄電池の容量が低下するのが防止されて、充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池が得られるようになった。

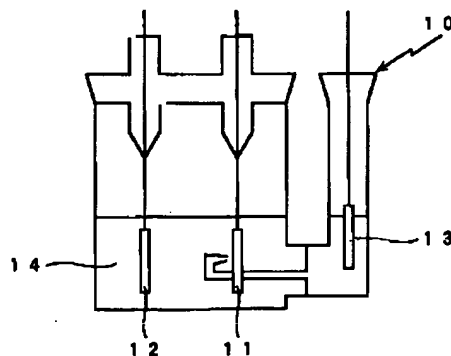
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例において使用した試験用アルカリ蓄電池の概略説明図である。

【符号の説明】

- 10 試験用アルカリ蓄電池
- 11 作用極（水素吸蔵合金電極）
- 12 対極
- 13 参照極
- 14 アルカリ電解液

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 宏  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 伊勢 忠司  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4K01 08 BC24 KA37  
5H028 AA01 BB03 BB06 BB10 EE01  
EE08 EE10 HH00  
5H050 AA07 BA14 CA03 CB16 DA09  
EA03 FA17 FA18 GA10 GA17  
GA24 GA25 HA12 HA20

**BEST AVAILABLE COPY**